






PREPOLYMERIC (METH)ACRYLATES WITH POLYCYCLIC OR AROMATIC SEGMENTS**Publication number:** WO0192271 (A1)**Publication date:** 2001-12-06**Inventor(s):** BISSINGER PETER [DE]; ECKHARDT GUNTHER [DE]; WEINMANN WOLFGANG [DE]**Applicant(s):** 3M ESPE AG [DE]; BISSINGER PETER [DE]; ECKHARDT GUNTHER [DE]; WEINMANN WOLFGANG [DE]**Classification:****- international:** A61K6/093; C07F7/08; C07F7/21; A61K6/02; C07F7/00; (IPC1-7): C07F7/21; A61K6/08; C07F7/08**- European:** A61K6/093; C07F7/08D4H4F; C07F7/08D4H4H; C07F7/21**Application number:** WO2001EP06100 20010529**Priority number(s):** DE20001026432 20000529**Also published as:**
 US2003166816 (A1)
 US6852795 (B2)
 EP1284979 (A1)
 EP1284979 (B1)
 DE10026432 (A1)

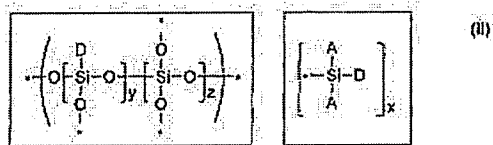
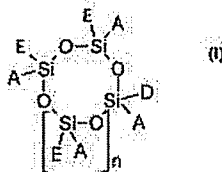
more >>

Cited documents:
 US5081164 (A)
 DE3707908 (A1)
 DE19934407 (A1)
 DE19860364 (A1)
 DE19860361 (A1)

more >>

Abstract of WO 0192271 (A1)

The invention relates to monomers according to formulas (I) and (II) and to curable materials that contain these monomers.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

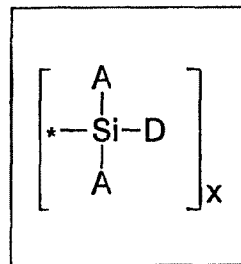
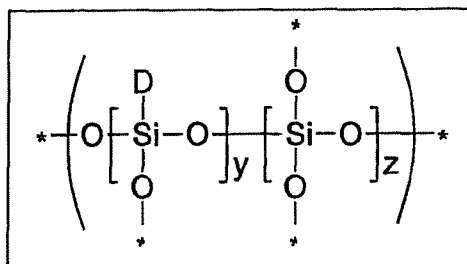
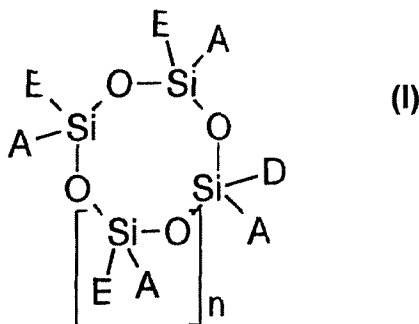
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/92271 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 7/21, 7/08, A61K 6/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06100
- (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Mai 2001 (29.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 26 432.8 29. Mai 2000 (29.05.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): 3M ESPE AG [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).
- (72) Erfinder; und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): BISSINGER, Peter [DE/DE]; Vorhölzerstrasse 10, 86911 Diessen (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Odf-Strasse 22, 06231 Bad Dürrenberg (DE). WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauweisenweg 3, 82205 Gilching (DE).
- (74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner, Poschingerstrasse 6, 81628 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PREPOLYMERIC (METH)ACRYLATES WITH POLYCYCLIC OR AROMATIC SEGMENTS

(54) Bezeichnung: PRÄPOLYMERE (METH)ACRYLATE MIT POLYCYCLISCHEN ODER AROMATISCHEN SEGMENTEN



(II)

(57) Abstract: The invention relates to monomers according to formulas (I) and (II) and to curable materials that contain these monomers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Monomere gemäss den Formeln (I) und (II) sowie härtbare Massen, enthaltend diese Monomeren.

WO 01/92271 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Präpolymere (Meth)acrylate mit polycyclischen oder aromatischen Segmenten

Die Erfindung betrifft multifunktionelle (Meth)acrylate mit polycyclischen oder aromatischen Segmenten sowie daraus hergestellte Massen, insbesondere
5 Dentalmassen.

Bei der restaurativen Zahnheilkunde nimmt der ästhetische Aspekt immer mehr zu. Dem Patienten kann insbesondere im Frontzahnbereich nicht mehr zugemutet werden, eine nicht dem natürlichen Zahn entsprechende Restauration zu erhalten.
10 Schlüssel zur Ästhetik ist die Opazität des Restaurationsmaterials.

Unter Restaurationsmaterialien im Sinne dieser Anmeldung werden insbesondere Zahnfüllmaterialien, Stumpfaufbaumaterialien, Zahnzemente, Zahnlacke sowie zahntechnische Materialien, wie Verblendmaterialien verstanden.

15 Dentale Restaurationsmaterialien basieren auf härtbaren Monomeren bzw. Monomergemischen. Vorwiegend werden dabei im Stand der Technik kurzkettige Monomere auf der Basis von (Meth)acrylaten verwendet, die zu einem nicht unerheblichen Gesundheitsgefährdungsrisiko durch die Auslösung von nicht-
20 polymerisierten Restmonomeren aus dem Restaurationsmaterial führen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, auf andere Monomersysteme auszuweichen.

So beschreibt beispielsweise die Anmeldung DE-198 60 364 härtbare Monomere auf der Basis von cyclischen Siloxan(meth)acrylaten. Diese zeichnen sich aus durch
25 eine hohe (Meth)acrylatfunktionalität, die bei daraus hergestellten härtbaren Massen zu guten physikalischen Eigenschaften führt.

Im Rahmen der Anmeldung DE-198 60 361 werden cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane beschrieben, die in daraus hergestellten härtbaren
30 Massen zu einem niedrigen Polymerisationsschrumpf und verbesserten physikalischen Eigenschaften führen.

Ganz allgemein fehlt es im Stand der Technik nicht an polymerisierbaren Massen, die sich durch niedrigen Schrumpf und verbesserte physikalische Werte auszeichnen; sehr wohl fehlt es aber an härtbaren Massen, die verbesserte
5 ästhetische Eigenschaften, insbesondere eine Opazität aufweisen, die den visuellen Eindruck natürlicher Zahnschubstanz gewährleitet.

Der vorliegenden Anmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, Monomere mit hohem Molekulargewicht zur Verfügung zu stellen, die die Formulierung von Dentalmassen
10 erlauben, die im ausgehärteten Zustand eine geringe Opazität aufweisen, um den visuellen Eindruck natürlicher Zahnschubstanz zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen Monomere und den daraus formulierten Massen gemäß den Ansprüchen gelöst.

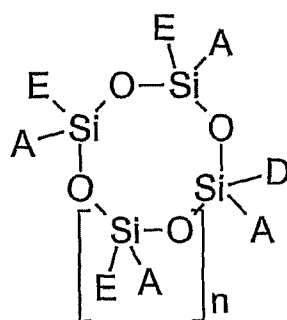
15 Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Monomeren ist neben der Tatsache, dass sie ein hohes Molgewicht, beispielsweise über 600 g/mol, bevorzugt über 800 g/mol besitzen auch eine hohe (Meth)acrylatfunktionalität, beispielsweise über 2, bevorzugt über 3 bei überraschend niedriger Viskosität. Sie sind daher
20 hervorragend zur Formulierung von leicht applizierbaren Massen geeignet.
Das Molgewicht der erfindungsgemäßen Monomeren kann so hoch sein, bis die Grenze der Fließfähigkeit bei 23°C erreicht wird.

Die aus den Monomeren formulierten Massen besitzen einen niedrigen
25 Polymerisationsschrumpf und sehr hohe mechanische Festigkeit. Somit ist es auch möglich, Massen zu formulieren, ohne übliche niederfunktionelle Monomere auf reiner (Meth)acrylatbasis zu verwenden, was beispielsweise eine Gefährdung des Patienten durch austretende Restmonomere vermindert.

30 Die aus den Monomeren formulierten Massen weisen insbesondere eine Opazität von 80 bis 90%, bevorzugt 83 bis 87% auf.

Vorteilhaft und überraschend ist ferner, dass die Monomere trotz ihrer hohen Anzahl von Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen pro Molekül lagerstabil sind.

Die erfindungsgemäßen Monomere weisen die allgemeinen Formeln (1) oder (2) auf, wobei den Formeln die kovalente Anknüpfung eines Restes E an ein Siloxan-Backbone gemeinsam ist.



(1)

in welcher bedeuten:

$n =$ eine ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 1 bis 5;

15 $A =$ H oder lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{15} -Alk(en)yl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, oder C_3 - bis C_{15} -Cycloalk(en)yl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, oder C_6 - bis C_{12} -Aryl, bevorzugt Phenyl, Toly, Xyl, oder C_8 - C_{18} -Alkaryl, bevorzugt Phenylethylenyl,

20 wobei aus den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR_2 und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder O(C=O) ersetzt sein können;

25 $D =$ E oder ein Kohlenwasserstoff-Gerüst, das 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Cyclosiloxanreste verknüpft, wobei das Gerüst linear oder verzweigt oder cyclisch oder polycyclisch ist und 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 30 C-Atome und

zusätzlich 0 bis 30, bevorzugt 0 bis 20 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Cl, F, Br, I enthält und an welchem 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste gemäß Formel (1), abzüglich D, hängen.

Bevorzugte Reste D sind: Di(prop-3-yl)ether, Di(prop-3-yl)sulfid, Di(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)methylamin, Tri(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)harnstoff, Di(prop-3-yl)carbonat, Ethylenglykoldi(prop-3-yl)carbonat,

Diethylenglykoldi(prop-3-yl)carbonat, Ethylenglykoldi(prop-3-yl)ether, Diethylenglykoldi(prop-3-yl)ether, 1,2-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Butan-dioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-

Butandioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butendioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butindioldi(prop-3-yl)ether, 1,5-Pentandioldi(prop-3-yl)ether, 1,6-Hexandioldi(prop-3-yl)ether, 1,8-Octandioldi(prop-3-yl)ether, 1,9-Nonan-

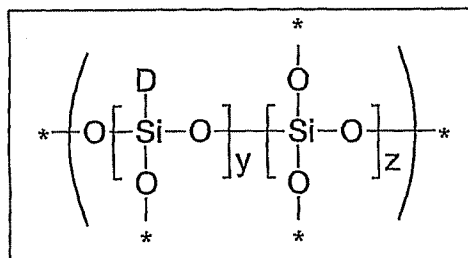
dioldi(prop-3-yl)ether, 1,10-Decandioldi(prop-3-yl)ether, 1,12-Dodecan-dioldi(prop-3-yl)ether, Oxalsäuredi(prop-3-yl)ester, Malonsäuredi(prop-3-yl)ester, Bernsteinsäuredi(prop-3-yl)ester, Adipinsäuredi(prop-3-yl)ether, Sebacinsäuredi(prop-3-yl)ether, 1,2-Ethandiyl, 1,4-Pentadienyl, 1,5-

Pentandiyl, 1,5-Hexadienyl, 1,6-Heptadienyl, 1,7-Octadienyl, 1,8-Nonadienyl, 1,9-Decadienyl, 1,11-Dodecadienyl, p-Di(eth-2-yl)benzol, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-sulfon, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-keton, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-perfluorpropan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxy-3,5-dibrom-phenyl)-propan, 3,3-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-pentan, 4,4-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-heptan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclopentan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, Bis-((prop-3-yl-ether)oxy)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decan;

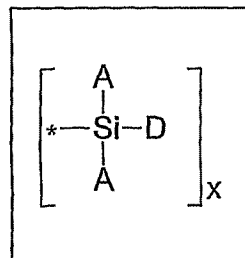
E = A oder eine polymerisierbare Gruppe entnommen aus der Gruppe G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}] und/oder Q-L und gegebenenfalls zusätzlich X-T-L, wobei bis zu 50%, bevorzugt unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, mit der Maßgabe, dass bei Molekülen mit nur einem Siloxanring unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem

durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, und mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$ und/oder Q-L im Molekül enthalten sein muss;

- 5 G = lineare, verzweigte oder cyclische C_1 - bis C_{25} -, bevorzugt C_1 - bis C_{20} -Alk(en)ylen, Arylen, Alkarylen, Arylalkylen, wobei 0 bis 5 C-Atome ersetzt sein können durch einen Vertreter der Gruppe O, S, N-A, C(O), C(O)O, OC(O), C(O)N, NC(O), OC(O)O, NC(O)O, OC(O)N, NC(O)N;
- X = C_1 - bis C_{10} -Alk(en)ylen, bevorzugt Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;
- 10 Q = ein in der Kette ein aromatisches oder polycyclisches Ringsystem enthaltender Rest, mit 5 bis 20, bevorzugt 6 bis 15 C-Atomen, der zusätzlich unabhängig voneinander 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N-A, S im Ringsystem aufweist;
- T = O, N-A oder ein zwei- oder mehrwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer
15 Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethandiol-diyl, 1,4,7-Trioxaheptan-diyl, 1,4,7,10-Tetraoxadektan-diyl, 1,4,7,10,13-Pentaoxatridekan-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;
- L = eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe;
- 20 a = 2,3.



(2.1)



(2.2)

(2)

25 in welcher bedeuten:

$$x \leq 2 + y + 2z;$$

$$y = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \text{bevorzugt } 0, 1, 2, 3;$$

$$z = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \text{bevorzugt } 0, 1, 2, 3;$$

- 5 A und D haben die obige Bedeutung mit der Maßgabe, dass mindestens 3 der Reste D in einem Molekül die Bedeutung von $\text{G-C}[(\text{Q-T-L})_a(\text{A})_{3-a}]$ oder Q-L oder X-T-L haben müssen, und mit der Maßgabe, dass bei $y = z = 0$ mindestens 1 Rest D die Bedeutung $\text{G-C}[(\text{Q-T-L})_a(\text{A})_{3-a}]$ hat;
- 10 und die Symbole „*“ in (2.1) die Anknüpfungspunkte für Fragmente (2.2) über deren Valenz symbolisiert durch ein „*“ an das Fragment (2.1) bedeuten.

Jede Auswahl eines über Indizes oder über Mehrfachnennung des Symbols mehrmals genannten Restes im Rahmen dieser Anmeldung ist unabhängig von
15 jeder anderen Auswahl aus der selben Gruppe zu betrachten. Beispielsweise kann die dreifache Nennung eines Restes A in einem Molekül bedeuten, dass die Position von A sowohl durch Methyl- als auch Ethyl- als auch Propyl- im gleichen Molekül ersetzt werden kann.

- 20 Verbindungen gemäß Formel (1) sind auf Basis cyclischer Siloxane, wobei ein oder mehrere Siloxan-Ringe pro Molekül vorkommen können.

Verbindungen gemäß Formel (2) sind auf Basis linearer oder verzweigter Siloxane, wobei ein oder mehrere Siloxanreste pro Molekül vorkommen können.

25

- Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) und (2) geschieht vorzugsweise durch Hydrosilylierung. Hierdurch lassen sich Si-H-funktionelle Cyclosiloxane und verzweigte bzw. lineare Siloxane mit C-C-ungesättigten organischen Gerüsten verknüpfen (B. Marciniak: Comprehensive Handbook on
30 Hydrosilylation, Pergamon Press, 1992). Auf diese Weise lassen sich gewünschte Monomer Strukturen der allgemeinen Formeln darstellen.

Bevorzugte Si-H-funktionelle Silikonkernstücke für die Umsetzung zu erfindungsgemäßen Vertretern der Formel (1) und (2) sind beispielhaft und umfassen ohne Einschränkung: D^H_4 , D^H_5 , D^H_7 , D^H_8 , ein Gemisch aus D^H_x , mit $x = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ (Summe dieser Komponenten $>90\%$), M^H_2 , M^H_4Q , M^H_3T , $M^H_3T^H$,
5 $M^H_3T^{Ph}$, $M^H_8Q_8$, T^H_8 (Silikonnamenklatur gemäß Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2. Ed. Bd. 15 S.206f.; H = hydrido-funktionalisiert, Ph = Phenyl).

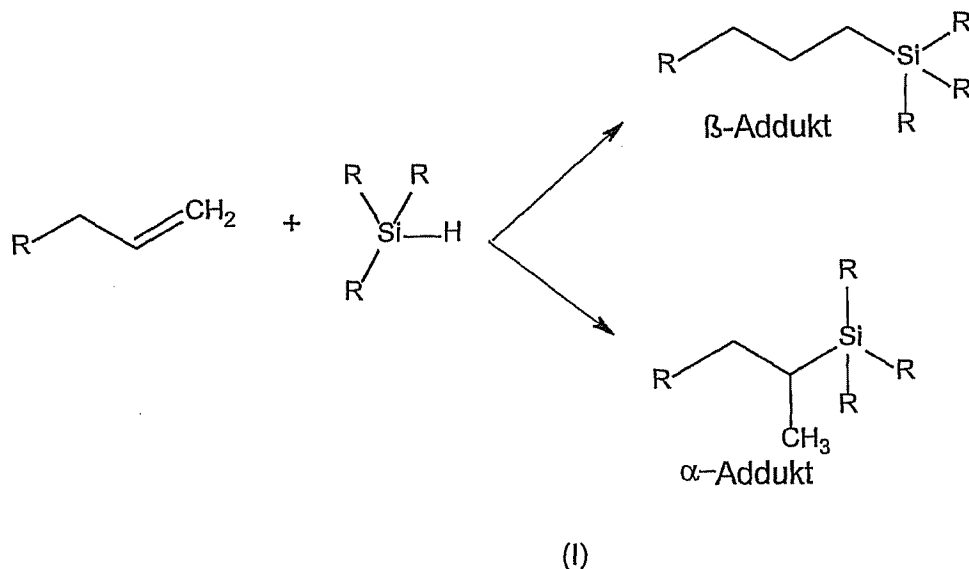
Beispielsweise lässt sich 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan in einem Lösungsmittel, wie Toluol, unter Einfluss von Edelmetallkatalysatoren, wie (ohne
10 Einschränkung darauf) Speier-Katalysator, Karstedt-Katalysator aber auch Wilkinson-Katalysator, mit vier Mol Vinylbenzylmethacrylat zu einem Vertreter von (1) verknüpfen. Anstelle des Cyclotetrasiloxans lässt sich auch ein kommerziell verfügbares SiH-Cyclengemisch (Petrarch, M8830) (ein Gemisch von D^H_x , mit $x = 4, 5, 6$) verwenden. Statt Vinylbenzylmethacrylat können andere ungesättigte
15 Verbindungen, wie Vinylnorbornenolmethacrylat oder Allylether, -ester oder -amide von (Meth)acrylat-funktionellen Bisphenol-A-Derivaten, sowie endocyclisch ungesättigte und andere (Meth)acryl-funktionelle organische Moleküle verwendet werden. Eine weitere erfindungsgemäße Möglichkeit ist, die Cyclosiloxankomponente nicht allein mit aromatischen oder polycyclischen
20 hydrosilylierbaren (Meth)acrylaten umzusetzen, sondern dies im Gemisch mit aliphatischen hydrosilylierbaren (Meth)acrylaten, wie beispielsweise Allyloxyethylmethacrylat oder Glycerindimethacrylat-allylether, zu tun. Erfindungsgemäße Produkte sind dabei jedoch nur diejenigen Anteile, die mindestens eine aromatische oder polycyclische (Meth)acrylatkomponente im
25 Molekül tragen.

Bei der Umsetzung von polyfunktionellen SiH-Cyclosiloxanen mit ebenfalls mehrfach C-C-ungesättigten organischen Gerüsten können durch geeignete Reaktionsführung alle C-C-ungesättigten Funktionen des organischen Gerüstes (mit
30 Ausnahme der polymerisierbaren Doppelbindungen) mit jeweils einem Cyclosiloxanring abgesättigt werden. Durch davon abweichende Wahl der

Stöchiometrie oder Reaktionsführung lassen sich jedoch auch vernetzte Zwischenprodukte herstellen.

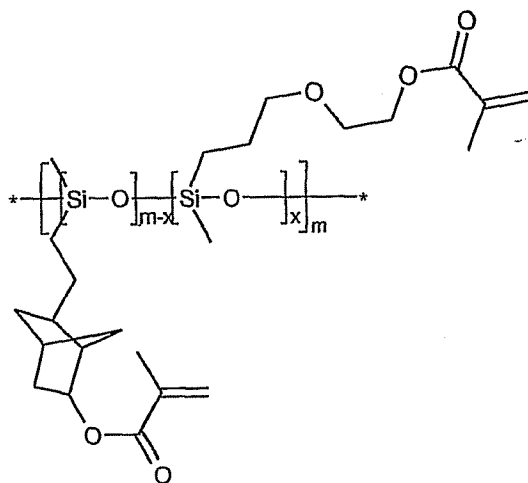
Beide Möglichkeiten sind unabhängig voneinander anwendbar.

- 5 Die im folgenden aufgezeigten Strukturen können in an sich bekannter Weise durch Hydrosilylierung von entsprechenden Si-H-Verbindungen, beispielsweise mit Allyl- oder Vinyl-Verbindungen, erhalten werden. Bei der Hydrosilylierung werden abhängig von den Substraten und dem Katalysator ein Gemisch isomerer Addukte zu unterschiedlichen Anteilen (α - und β -Addukt: siehe Schema (I)) erhalten. In den
- 10 Formeln ist jeweils nur ein Isomeres gezeigt, gemeint sind jedoch alle Möglichkeiten.



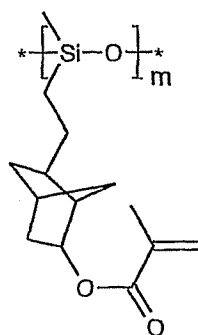
- 15 Neben den in den bevorzugten Beispielen gezeigten Methacrylaten sind auch die entsprechenden Acrylate sowie gemischte Typen bevorzugt.

Bevorzugte Vertreter der Formel (1) sind:



(1.x)

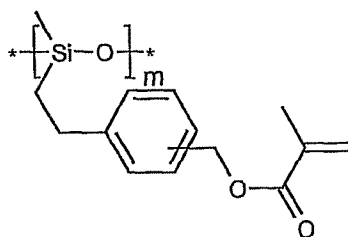
m = 4, 5 oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (d.h.: n = 0, 1, 2); x = 1 bis m-1, Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; X = 1,2-Ethylen, T = 1-Oxa-1,3-propylen, L = Methacrylat;



(1.1)

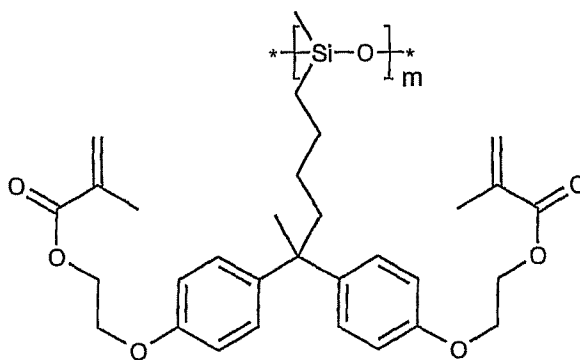
m = 4, 5 oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit n = 0, 1, 2); Q = 2(3)-Oxylbicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;

- 10 -



(1.2)

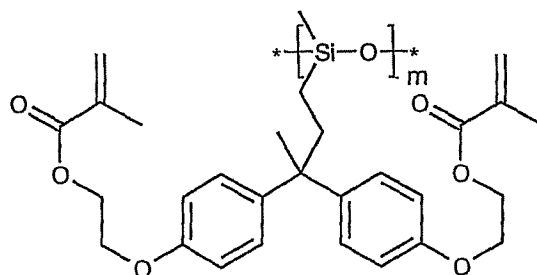
$m = 4, 5$ oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit $n = 0, 1, 2$); $Q = 1,2$ -Ethylen-(2-(4-methylenoxyl-1,4(3)-phenylen)); $L =$ Methacrylat;



(1.3)

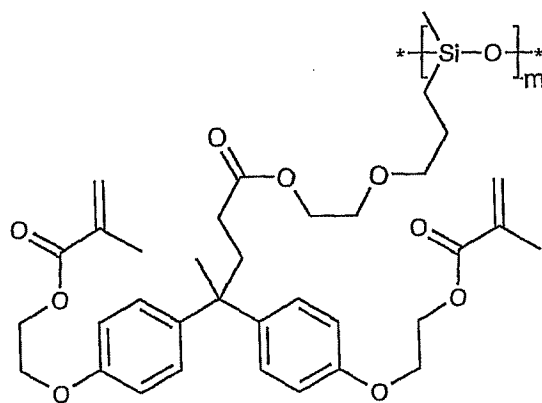
10 $m = 4, 5$ oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit $n = 0, 1, 2$); $A =$ Methyl; $D = E$; $G = 1,4$ -Butylen, $a = 2$; $Q = 1,4$ -Phenylen; $T = 1,2$ -Ethandiol-diyl; $L =$ Methacrylat.

- 11 -



(1.4)

$m = 4, 5$ oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit $n = 0, 1, 2$); A = Methyl; D = E; G =
 5 1,2-Ethylen, $a = 2$; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diyl; L = Methacrylat.

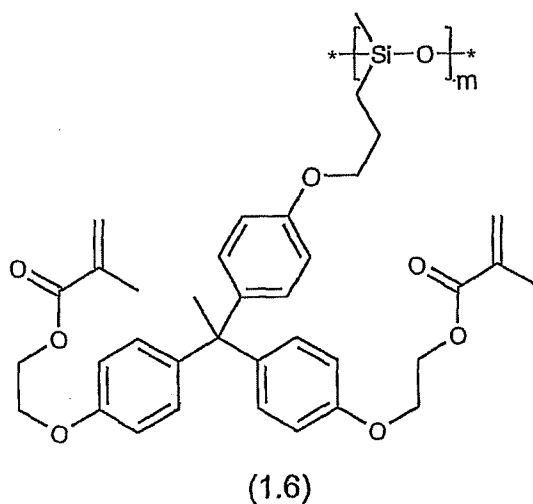


(1.5)

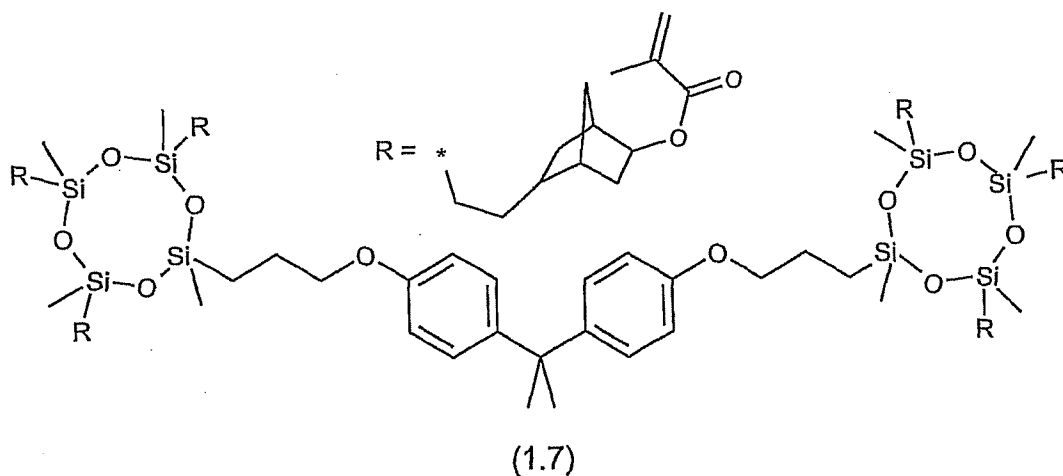
10

$m = 4, 5$ oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit $n = 0, 1, 2$); A = Methyl; D = E; G =
 4,7-Dioxa-8-oxo-1,10-decylen, $a = 2$; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diyl; L =
 Methacrylat.

- 12 -



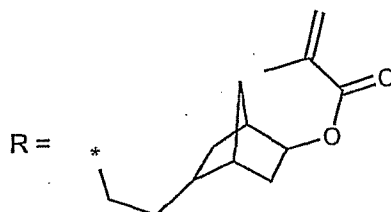
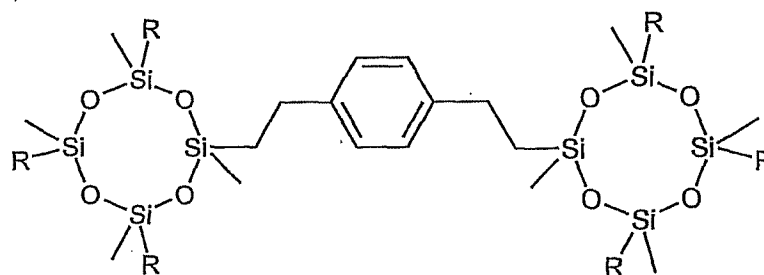
m = 4, 5 oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit n = 0, 1, 2); A = Methyl; D = E; G = 4-
 5 Oxa-1,4-butylen-4-(1,4-phenylen, a = 2; Q = 1,4-Phenylen; T = 1,2-Ethandiol-diyl; L = Methacrylat.



10

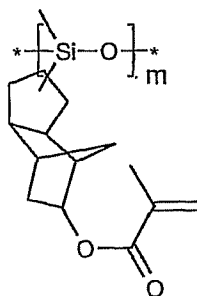
m = 4 (mit n = 0); A = Methyl; D = E, Bis-[2,2-propandiyl-(4-(1,3-propylen-oxy)-1-phenylen); Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;

- 13 -



(1.8)

- m = 4 (mit n = 0); A = Methyl; D = E, Bis-[1,4-(1,2-ethandiyl)-phenylen]; Q = 2(3)-
 5 Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;

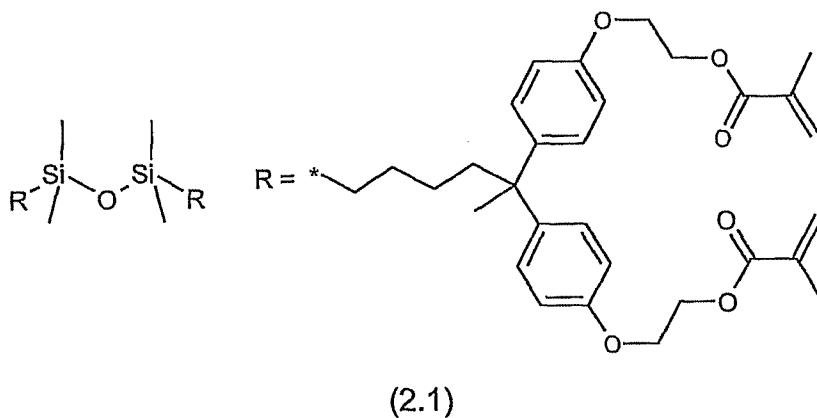


(1.9)

- 10 m = 4, 5 oder ein Gemisch aus 4, 5 und 6 (mit n = 0, 1, 2); A = Methyl; D = E; Q =
 2(3)-Oxyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dekan-6(7)-yl; L = Methacrylat;

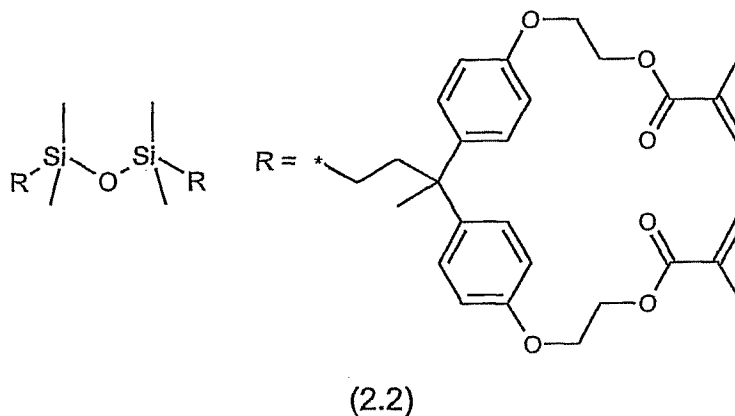
- 14 -

Bevorzugte Vertreter der Formel (2) sind:



5

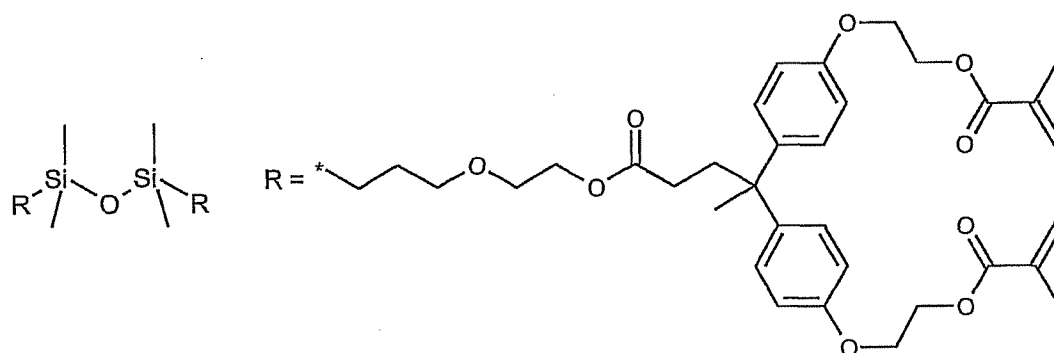
$x = 2; y = 0; z = 0; K = \text{Methyl}, G-C[(Q-T-L)_a A_{3-a}]$; $G = 1,4\text{-Butylen}$; $A = \text{Methyl}$; $a = 2$;
 $Q = 1,4\text{-Phylen}$; $T = 1,2\text{-Ethandiol-diy}$; $L = \text{Methacrylat}$.



10

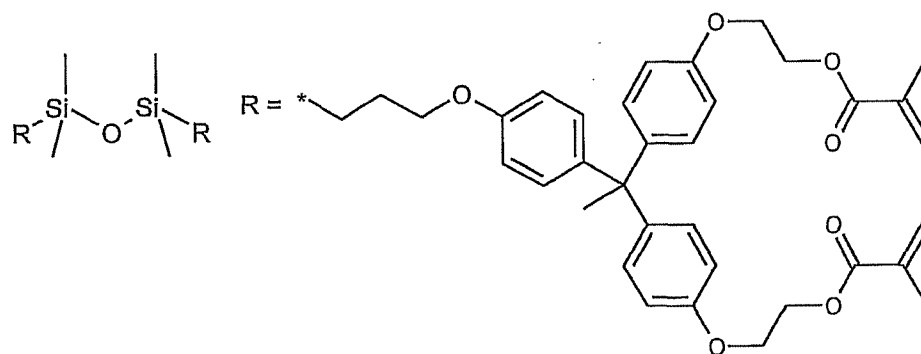
$x = 2; y = 0; z = 0; K = \text{Methyl}, G-C[(Q-T-L)_a A_{3-a}]$; $G = 1,2\text{-Ethylen}$; $A = \text{Methyl}$; $a = 2$;
 $Q = 1,4\text{-Phylen}$; $T = 1,2\text{-Ethandiol-diy}$; $L = \text{Methacrylat}$.

- 15 -



(2.3)

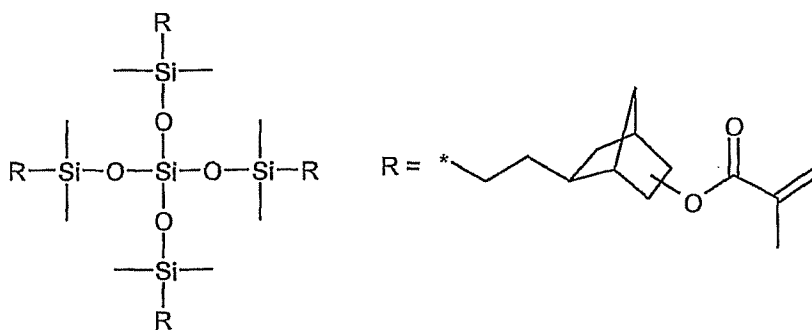
- $x = 2$; $y = 0$; $z = 0$; $K = \text{Methyl}$, $\text{G-C}[(\text{Q-T-L})_a\text{A}_{3-a}]$; $\text{G} = 4,7\text{-Dioxa-8-oxo-1,10-decylene}$;
 5 $\text{A} = \text{Methyl}$; $a = 2$; $\text{Q} = 1,4\text{-Phenylene}$; $\text{T} = 1,2\text{-Ethandiol-diyl}$; $\text{L} = \text{Methacrylat}$.



(2.4)

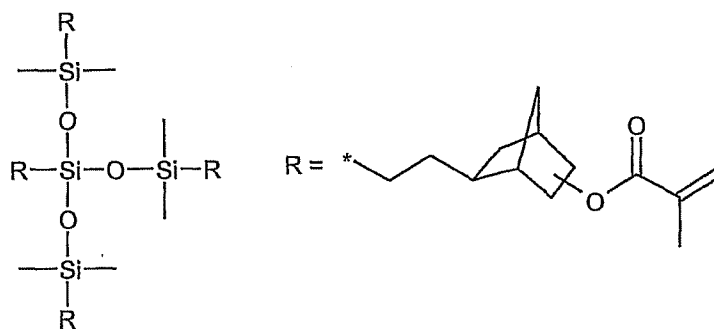
- 10 $x = 2$; $y = 0$; $z = 0$; $K = \text{Methyl}$, $\text{G-C}[(\text{Q-T-L})_a\text{A}_{3-a}]$; $\text{G} = 4\text{-Oxa-1,4-butylen-4-(1,4-phenylene)}$; $\text{A} = \text{Methyl}$; $a = 2$; $\text{Q} = 1,4\text{-Phenylene}$; $\text{T} = 1,2\text{-Ethandiol-diyl}$; $\text{L} = \text{Methacrylat}$.

- 16 -



(2.5)

- 5 $x = 4; y = 0; z = 1; K = \text{Methyl}, Q-L; Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo}[2.2.1]\text{hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl}; L = \text{Methacrylat};$



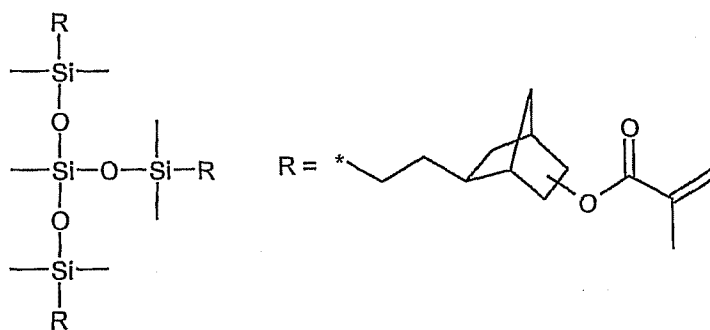
(2.6)

10

- $x = 3; y = 1; z = 0; K = \text{Methyl}, Q-L; Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo}[2.2.1]\text{hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl}; L = \text{Methacrylat};$

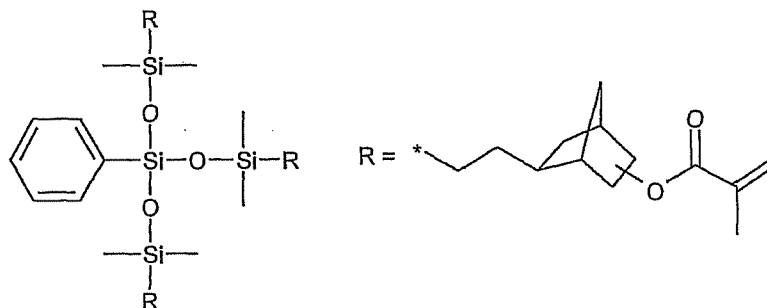
15

- 17 -



(2.7)

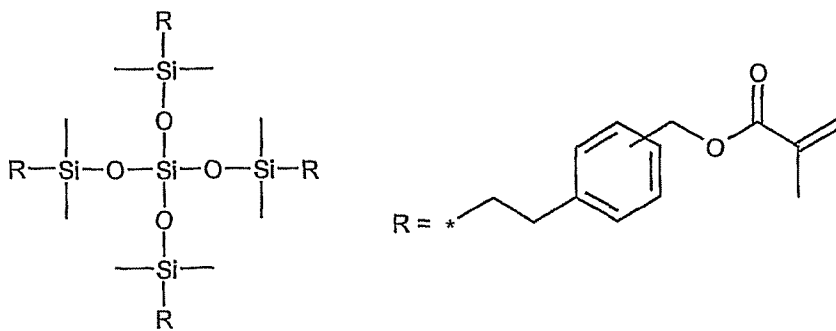
x = 3; y = 1; z = 0; K = Methyl, Q-L; Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;



(2.8)

10

x = 3; y = 1; z = 0; K = Methyl, Phenyl, Q-L; Q = 2(3)-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl; L = Methacrylat;

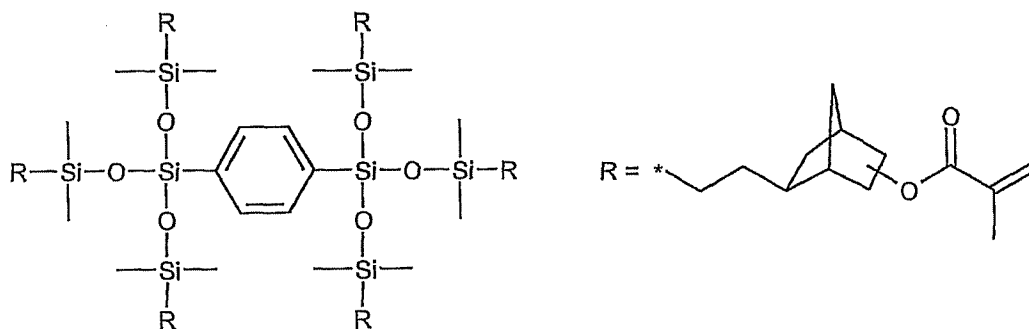


(2.9)

15

- 18 -

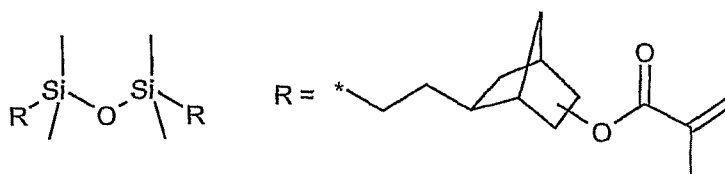
$x = 4$; $y = 0$; $z = 1$; $K = \text{Methyl}$, $Q-L$; $Q = 1,2\text{-Ethylene-(2-(4-methylenoxyl-1,4(3)-phenylene))}$; $L = \text{Methacrylat}$;



5

(2.10)

$x = 4$; $y = 0$; $z = 1$; $K = \text{Methyl}$, $1,4\text{-Phenylene}$, $Q-L$; $Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl}$; $L = \text{Methacrylat}$;

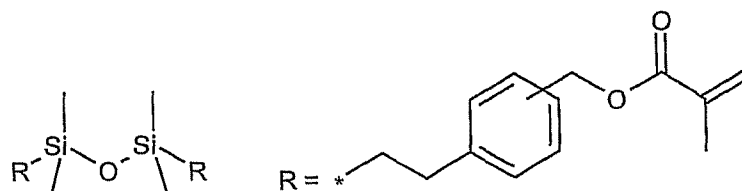


10

(2.11)

$x = 2$; $y = 0$; $z = 0$; $K = \text{Methyl}$, $Q-L$; $Q = 2(3)\text{-Oxyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-(1,2-ethandiyl)-yl}$; $L = \text{Methacrylat}$;

15



(2.12)

$x = 2$; $y = 0$; $z = 0$; $K = \text{Methyl}$, $Q-L$; $Q = 1,2\text{-Ethylene-(2-(4-methylenoxyl-1,4(3)-phenylene))}$; $L = \text{Methacrylat}$;

20

Erfindungsgemäß sind auch aus den Monomeren gemäß den Formeln (1) und/oder (2) herstellbare härtbare Massen, enthaltend:

- (K1) 0 bis 70, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Monomere gemäß Formel (1),
- 5 (K2) 0 bis 70, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% Monomere gemäß Formel (2),
- (K3) 0 bis 50, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% Co-Monomere,
- (K4) 20 bis 90, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Füllstoffe,
- (K5) 0,001 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Initiatoren,
- (K6) 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe,

10

mit der Maßgabe dass die Summe der Komponenten (K1) und (K2) mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 12 Gew.-% beträgt.

Co-Monomere gemäß Komponente (K3) sind mindestens einfach ethylenisch ungesättigt. Bevorzugt verwendete ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind 15 Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind allgemein ein- und multifunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise 20 Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglukolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenyl-ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch 25 langkettige Monomere auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat, die aus der US-A-3 066 112 bekannt sind, oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten 30 Bisphenol-A-diacryl und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans und die Diacryl- und

Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-decans.

Als Füllstoffe gemäß Komponente (K4) sind in der Regel anorganische Füllstoffe einsetzbar. Beispielfhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren oder deren Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese können beispielsweise röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche beispielsweise Strontium, Barium oder Lanthan enthalten (z.B. nach US-A-3 971 754) oder ein Teil der Füllkörper besteht aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der Selten-Erdmetalle (z.B. nach EP-A-0 238 025). Zum besseren Einbau in die Polymermatrix ist es von Vorteil, die anorganischen Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan oder Trimethoxyglycidylsilan.

Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung <20 µm, insbesondere <5 µm, sowie eine obere Korngrenze von 150 µm, vorzugsweise 70 µm und insbesondere 25 µm.

20

Besonders bevorzugt werden Gemische von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 0,02 bis 0,06 µm und 65 bis 85 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 5 µm verwendet.

Als Initiatoren gemäß Komponente (K5) werden solche Systeme verwendet, die in einem geeigneten Zeitraum Radikale zu bilden vermögen. Bei einkomponentigen Massen werden hierfür Photoinitiatoren eingesetzt, die durch Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht die Polymerisationsreaktion auslösen können.

25

Vertreter solcher Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Lichtpolymerisation durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin oder Peroxid/Barbitursäurederivate u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z.B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z.B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (K6) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Die Herstellung der hier offenbarten Massen erfolgt vorzugsweise so, dass die flüssigen Bestandteile miteinander gemischt werden, die Initiatoren, sofern sie nicht flüssig sind, darin durch Rühren eingebracht werden und anschließend die Füllstoffe zugegeben werden. Eine gute Komogenisierung kann durch Kneten erreicht werden.

Zweikomponentige Zubereitungen, deren Aushärtung durch Redox-Mechanismen erfolgt, werden so formuliert, dass die wesentlichen Bestandteile des Redox-Initiierungssystems getrennt in je einem Teil der zweikomponentigen Zubereitung eingebracht werden. Die Aufteilung der Bestandteile der Gesamtzubereitung richtet sich nach den jeweiligen Lagerbeständigkeiten und dem angestrebten Mischungsverhältnis.

Die polymerisierbaren Massen zeichnen sich durch einen hohen Füllstoffanteil und damit verbundener hoher Festigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

5

Die erfindungsgemäßen Massen werden üblicherweise in Behältnisse, wie Schlauchbeutel, Ein- oder Mehrkammerkartuschen oder Kapseln und andere Applikationseinheiten, beispielsweise Blisterverpackungen oder Spritzen, wie aus dem dentalen Bereich bekannt, eingebracht.

10

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher beschrieben, ohne dass sie durch diese begrenzt werden soll.

BeispieleHerstellungsbeispiel 1

- 5 Herstellung von 1,3,5,7-Tetrakis[2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,3-propandiyl)]-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan (1.1)

10 g (41,6 mMol) 1,3,5,7-Tetramethyl-cyclotetrasiloxan werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 34.3 g (166 mMol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat (hergestellt gemäß US-3,927,116) und mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt, ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm^{-1} bis zum Verschwinden der Bande nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 45,2 g (93 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität η (23°C) = $70\text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1,496$.

15

Herstellungsbeispiel 2

- 20 Herstellung von 1,3,5,7-Tetrakis[4(3)-methacryloylmethylen-phenyl-1-(1,2-ethandiyl)]-1,3,5,7-tetramethyl-cyclotetrasiloxan (1.3)

10 g (41,6 mMol) 1,3,5,7-Tetramethyl-cyclotetrasiloxan werden in 50 ml Toluol gelöst und mit 33.7 g (166 mMol) 4(3)-Vinylbenzyl-methacrylat (hergestellt gemäß Beispiel 1 von EP-A-0 381 005) und mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt, Fa. ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm^{-1} bis zum Verschwinden der Bande nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 45,2 g (93 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität η (23°C) = $45\text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1,528$.

25

Herstellungsbeispiel 3

Herstellung von 1,5-Bis[2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,2-ethandiyl)-
1,1,5,5-tetramethyl-3,3-bis-[2-(2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,2-
5 ethandiyl)-2,2-dimethylsiloxy]-trisiloxan (2.5)

10 g (30,4 mMol) Tetrakis-dimethylsiloxy-silan werden in 50 ml Toluol gelöst und mit
25,1 g (122 mMol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat (hergestellt gemäß Beispiel
XIV von US-3,927,116) und mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt,
10 Fa. ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch
vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm^{-1} bis zum Verschwinden der Bande
nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 45,2 g
(93 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität η (23°C) = 12 Pa*s, n_D^{20} = 1,492.

Herstellungsbeispiel 4

Herstellung von 1,4-Bis[2-(1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-(2(3)-methacryloyl-bicyclo[2.2.1]heptan-5-(1,2-ethandiyl)-cyclotetrasiloxanyl)-1,2-ethandiyl]-benzol (1.8)

5

625 g (2,6 Mol) 1,3,5,7-Tetramethyl-cyclotetrasiloxan werden mit 500 ml Toluol und 0,8 g Platin auf Aktivkohle bei Rückfluss vorgelegt. Dazu dotiert man 169 g Divinylbenzol (1,3 Mol; 80 %ig, technisch, Aldrich). Nach Verschwinden der vinylischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ arbeitet man in gewohnter Weise auf. Man erhält
10 587 g (92 % d. Th.) eines farblosen Öls mit der Viskosität η (23°C) = 0,3 Pa*s und einem Brechungsindex von 1,471.

21,7 g (0,105 Mol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat und 50 ml Toluol werden mit Karstedt-Katalysator (3 bis 3,5 % Pt, 200 ppm Pt, ABCR) versetzt. Man tropft bei
15 50 °C 11,3 g des im vorherigen Absatz hergestellten Öls zu und rührt 24 Stunden. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm^{-1} bis zum Verschwinden der Bande nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 29,0 g (88 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität η (23°C) = 78 Pa*s, $n_D^{20} = 1,480$.

20

Herstellungsbeispiel 5

Umsetzung eines SiH-Cyclengemisches mit einem Gemisch von
25 Allyloxyethylmethacrylat und 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat

10 g (166 mMol bezogen auf SiH) eines SiH-Cyclengemisches (40 % D^{H}_4 , 45 % D^{H}_5 , Rest höhere Ringe) werden in 50 ml Toluol gelöst und mit einem Gemisch von 17,2 g (84 mMol) 5-Vinyl-2(3)-norbornanyl-methacrylat (hergestellt gemäß US
30 3,927,116), 14,3 g (84 mMol) Allyloxyethylmethacrylat und Hexachlorplatinsäure (gelöst in i-Propanol) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft und bei noch vorhandener Si-H-Bande bei etwa 2100 cm^{-1} bis zum Verschwinden der

Bande nachgerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung erhält man 40 g (96 %) eines hellgelben viskosen Öls. Viskosität $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1,486$.

5 Anwendungsbeispiele, Vergleichsbeispiel

In einem 100 ml Laborkneteter wurden die pastösen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen und dem Vergleichsbeispiel hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 beschrieben sind.

10

Die Zubereitungen wurden hinsichtlich Druck- und Biegefestigkeit sowie Elastizitätsmodul gemäß DIN ISO 4049 charakterisiert.

15

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch Bestrahlung der in Formen eingebrachten Massen über einen Zeitraum von 40 Sekunden mit dem Lichtgerät Elipar® II der Firma ESPE Dental AG, Deutschland.

20

Die Prüfkörper wurden nach Entformung für einen Zeitraum von 24 Stunden in deionisiertes Wasser bei 36°C eingelagert und danach die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

25

Durch Bestimmung der Dichten der pastösen Zubereitungen und der ausgehärteten Massen nach der Archimedes'schen Auftriebsmethode wurde der bei der radikalischen Polymerisation auftretende Volumenschrumpf ermittelt.

30

Die Bestimmung der Opazität erfolgt mittels Probenkörper mit einer definierten Höhe von $3,5 (+/- 0,05) \text{ mm}$. Diese werden hergestellt, indem man das zu prüfende Material in entsprechend hohe Ringe bündig und blasenfrei einfüllt und zwischen planen glasklaren Matrizen je 40s mittels eines Lichtgerätes (Elipar® II, Fa. ESPE) im Kontakt belichtet. Die entformten Probekörper werden danach nochmals 15 min unter Vakuum in einem Lichtgerät (Visio® beta, Fa. ESPE) nachvergütet. Die Opazität wird dann mit dem Farbmessgerät „HunterLab LabScan Spectralcolorimeter“ der Firma Hunter Lab Associates Laboratory, Inc., USA

(Software SpecWare Software Version 1.10) gemessen und in %-Werten vom Gerät ausgegeben.

- 5 Eine Zusammenstellung der an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen bzw. dem Vergleichsbeispiel ermittelten Eigenschaftswerten ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der pastösen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen bzw. dem Vergleichsbeispiel.

| Bestandteil (Anteile in Gew.-%) | Anwendungsbeispiel | | | Vergleichsbeispiel | | |
|---|--------------------|------|------|--------------------|------|------|
| | Nr. | | | Nr. | | |
| | A1 | A2 | A3 | V1 | V2 | V3 |
| (K1) Monomer gemäß bevorzugtem Vertreter 1.1 | 22,5 | 10,3 | 11,3 | | | |
| (K1) Monomer gemäß bevorzugtem Vertreter 1.8 | | 10,3 | | | | |
| (K1) Monomer gemäß bevorzugtem Vertreter 2.5 | | | 11,3 | | | |
| 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis-(3-methacryloxypropyl)- cyclotetrasiloxan | | | | | 9,6 | 22,4 |
| 2,2-Bis-4(3-hydroxypropoxyphenyl)propandimethacrylat | | | | 7,6 | | |
| 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadekan- 1,16-dioldimethacrylat | | | | | 11,8 | |
| Bis-acryloylmethyltricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]dekan | | | | 15,7 | | |
| (K2) Sr-Silikat-Glas, mittlere Teilchengröße 1,2 Mikrometer, silanisiert | 73,9 | 76,4 | 74,0 | 35,0 | | 77,1 |
| (K2) Pyrogene Kieselsäure | 3,1 | 2,5 | 2,9 | | | |
| (K2) Quarzpulver, mittlere Teilchengröße 1,5 Mikrometer, silanisiert | | | | 41,2 | 78,1 | |
| (K5) 2,2'-(3-Methoxypropylnitrilo)diethanoldimethacrylat | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| (K5) 1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dion | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,07 | 0,07 |

Tabelle 2: Zusammensetzung der Eigenschaftswerte, ermittelt an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen bzw. dem Vergleichsbeispiel.

| Eigenschaft | Anwendungsbeispiel | | | Vergleichsbeispiel | | |
|-------------------------|--------------------|------|-------|--------------------|------|------|
| | Nr. | | | Nr. | | |
| | A1 | A2 | A3 | V1 | V2 | V3 |
| Druckfestigkeit [MPa] | 380 | 373 | 405 | 411 | 416 | 345 |
| Biegefestigkeit [MPa] | 109 | 99 | 115 | 117 | 97 | 92 |
| Elastizitätsmodul [MPa] | 9678 | 8952 | 10025 | 8120 | 7348 | 4569 |
| Volumenschrumpfung [%] | 1,70 | 2,35 | 2,32 | 3,67 | 2,81 | 2,67 |
| Opazität in [%] | 84 | 80 | 80 | 82 | 96 | 98 |

5

Die mit den aus den erfindungsgemäßen Monomeren hergestellten Dentalmassen zeigen eine Opazität von annähernd 85%, die den visuellen Eindruck natürlicher Zahnschubstanz ermöglicht. Die Vergleichsbeispiele sind entweder deutlich opaker, wodurch eine ungenügende ästhetische Wirkung des Zahnersatzmaterials erhalten wird, oder weisen ein Gehalt niedermolekularer Monomere auf und entsprechen daher nicht den toxikologischen Anforderungen.

10

Mit den aus den erfindungsgemäßen hochmolekularen Monomeren hergestellten Dentalmassen können bei optimaler Opazität hervorragende physikalische Werte erzielt werden.

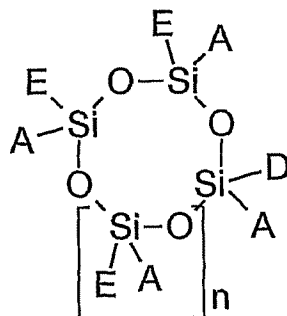
15

Insbesondere der Volumenschrumpfung ist äußerst gering und die Dentalmassen sind daher für die dauerhafte restaurative Versorgung eines Patienten gut geeignet.

20

Patentansprüche

1. Monomere gemäß folgender Formel:



5

(1)

in welcher bedeuten:

n = eine ganze Zahl von 0 bis 10;

10 A = H oder lineare oder verzweigte C_1 - bis C_{15} -Alk(en)yl oder C_3 - bis C_{15} -Cycloalk(en)yl oder C_6 - bis C_{12} -Aryl oder C_8 - C_{18} -Alkaryl, wobei aus den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR_2 und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder
15 mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder O(C=O) ersetzt sein können;

20 D = E oder ein Kohlenwasserstoff-Gerüst, das 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Cyclosiloxanreste verknüpft, wobei das Gerüst linear oder verzweigt oder cyclisch oder polycyclisch ist und 2 bis 50 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Cl, F, Br, I enthält und an welchem 1 bis 9 der oben definierten Cyclosiloxanreste gemäß Formel (1), abzüglich D, hängen;

E = A oder eine polymerisierbare Gruppe entnommen aus der Gruppe G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}] und/oder Q-L und gegebenenfalls zusätzlich X-T-L, wobei bis zu 50%, bevorzugt unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, mit der Maßgabe, dass bei Molekülen mit nur einem Siloxanring unter 25% bis 0% der Gruppen E in einem durchschnittlichen Molekül A entsprechen dürfen, und mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}] und/oder Q-L im Molekül enthalten sein muss;

G = lineare, verzweigte oder cyclische C₁- bis C₂₅-Alk(en)ylen, Arylen, Alkarylen, Arylalkylen, wobei 0 bis 5 C-Atome ersetzt sein können durch einen Vertreter der Gruppe O, S, N-A, C(O), C(O)O, OC(O), C(O)N, NC(O), OC(O)O, NC(O)O, OC(O)N, NC(O)N;

X = C₁- bis C₁₀-Alk(en)ylen;

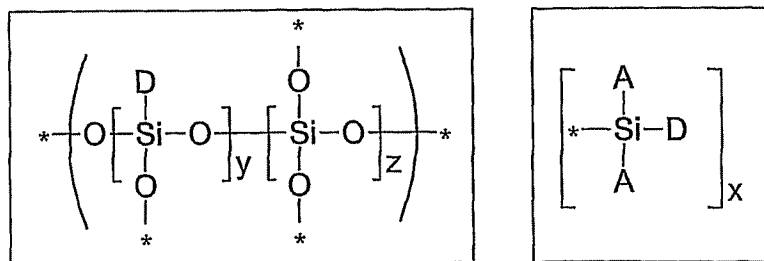
Q = ein in der Kette ein aromatisches oder polycyclisches Ringsystem enthaltender Rest, mit 5 bis 20 C-Atomen, der zusätzlich unabhängig voneinander 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N-A, S im Ringsystem aufweist;

T = O, N-A oder ein zwei- oder mehrwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;

L = eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe;

a = 2,3.

2. Monomere gemäß folgender Formel:



(2)

in welcher bedeuten:

$$x \leq 2 + y + 2z;$$

$$y = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8;$$

$$z = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8;$$

5 und A, D die Bedeutung wie in Anspruch 1 angegeben haben; mit der Maßgabe, dass mindestens drei der Reste D in einem Molekül die Bedeutung von $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$ oder Q-L oder X-T-L haben müssen, und mit der Maßgabe, dass bei $y = z = 0$ mindestens ein Rest D die Bedeutung von $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$ hat.

10

3. Verwendung der Monomere gemäß einem der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von härtbaren Massen.

4. Zusammensetzungen, enthaltend

15

(K1) 0 bis 70 Monomere gemäß Anspruch 1,

(K2) 0 bis 70 Monomere gemäß Anspruch 2,

(K3) 0 bis 50 Co-Monomere,

(K4) 20 bis 90 Gew.-% Füllstoffe,

20

(K5) 0,001 bis 5 Gew.-% Initiatoren,

(K6) 0 bis 20 Hilfsstoffe,

mit der Maßgabe dass die Summe der Komponenten (K1) und (K2) mindestens 10 Gew.-% beträgt.

25

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 4 mit einer Opazität von 80 bis 90%.

6. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 zur Herstellung von härtbaren Massen, insbesondere von Dentalmassen.

30

7. Verwendung der Monomeren gemäß Anspruch 1 und/oder 2 oder der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5 zur Herstellung

von Dentalmassen mit einer Opazität, die geeignet ist, den visuellen Eindruck natürlicher Zahnschubstanz zu gewährleisten.

- 5 8. Behältnis, enthaltend mindestens eine Masse umfassend Monomere gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2.
9. Behältnis, enthaltend mindestens eine Zusammensetzung gemäß einem der Anspruch 4 oder 5.
- 10 10. Verwendung von cyclischen oder linearen Siloxanen, enthaltend mindestens eine Seitenkette $G-C[(Q-T-L)_a(A)_{3-a}]$ und/oder Q-L, wie sie in Anspruch 1 beschrieben ist, zur Herstellung von härtbaren Massen mit einer Opazität von 80 bis 90%.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No

PC., L. 01/06100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07F7/21 C07F7/08 A61K6/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 5 081 164 A (LAI, JUEY H.) 14 January 1992 (1992-01-14) column 14; example 3 | 2-10 |
| A | GAO, FENG ET AL: "Evaluation of multi-methacrylates copolymerized with methacryl-POSS for potential organic-inorganic hybrid dental restorative materials" POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.), vol. 41, no. 1, 2000, pages 580-581, XP001019703 page 581 | 1,3,4,6, 7,10 |
| A | DE 37 07 908 A (BAYER A.-G., FED. REP. GER.) 31 March 1988 (1988-03-31) page 19, line 35 - line 55 | 2-4,6,7, 10 |
| -/- | | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2001

Date of mailing of the international search report

05/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No

PC., L. 01/06100

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P,X | DE 199 34 407 A (ESPE DENTAL A.-G., GERMANY) 25 January 2001 (2001-01-25) the whole document ----- | 1-10 |
| P,X | DE 198 60 364 A (ESPE DENTAL AG) 29 June 2000 (2000-06-29) the whole document ----- | 1-10 |
| P,X | DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29 June 2000 (2000-06-29) the whole document ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 01/06100

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| US 5081164 A | 14-01-1992 | NONE | |
| DE 3707908 A | 31-03-1988 | AT 84038 T CN 87106681 A DE 3783298 A EP 0261520 A ES 2053493 T JP 2112174 C JP 8032710 B JP 63093790 A US 4843136 A | 15-01-1993 20-04-1988 11-02-1993 30-03-1988 01-08-1994 21-11-1996 29-03-1996 25-04-1988 27-06-1989 |
| DE 19934407 A | 25-01-2001 | AU 6434200 A WO 0107444 A | 13-02-2001 01-02-2001 |
| DE 19860364 A | 29-06-2000 | AU 2795400 A WO 0038619 A | 31-07-2000 06-07-2000 |
| DE 19860361 A | 29-06-2000 | AU 3042800 A WO 0042092 A | 01-08-2000 20-07-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06100

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07F7/21 C07F7/08 A61K6/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Beitr. Anspruch Nr. |
|------------|--|---------------------|
| X | US 5 081 164 A (LAI, JUEY H.) 14. Januar 1992 (1992-01-14) Spalte 14; Beispiel 3 | 2-10 |
| A | GAO, FENG ET AL: "Evaluation of multi-methacrylates copolymerized with methacryl-POSS for potential organic-inorganic hybrid dental restorative materials" POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.), Bd. 41, Nr. 1, 2000, Seiten 580-581, XP001019703 Seite 581 | 1,3,4,6, 7,10 |
| A | DE 37 07 908 A (BAYER A.-G., FED. REP. GER.) 31. März 1988 (1988-03-31) Seite 19, Zeile 35 - Zeile 55 | 2-4,6,7, 10 |
| | -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bader, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06100

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P,X | DE 199 34 407 A (ESPE DENTAL A.-G., GERMANY) 25. Januar 2001 (2001-01-25) das ganze Dokument | 1-10 |
| P,X | DE 198 60 364 A (ESPE DENTAL AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) das ganze Dokument | 1-10 |
| P,X | DE 198 60 361 A (ESPE DENTAL AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) das ganze Dokument | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06100

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| US 5081164 | A | 14-01-1992 | KEINE | | |
| DE 3707908 | A | 31-03-1988 | AT | 84038 T | 15-01-1993 |
| | | | CN | 87106681 A | 20-04-1988 |
| | | | DE | 3783298 A | 11-02-1993 |
| | | | EP | 0261520 A | 30-03-1988 |
| | | | ES | 2053493 T | 01-08-1994 |
| | | | JP | 2112174 C | 21-11-1996 |
| | | | JP | 8032710 B | 29-03-1996 |
| | | | JP | 63093790 A | 25-04-1988 |
| | | | US | 4843136 A | 27-06-1989 |
| DE 19934407 | A | 25-01-2001 | AU | 6434200 A | 13-02-2001 |
| | | | WO | 0107444 A | 01-02-2001 |
| DE 19860364 | A | 29-06-2000 | AU | 2795400 A | 31-07-2000 |
| | | | WO | 0038619 A | 06-07-2000 |
| DE 19860361 | A | 29-06-2000 | AU | 3042800 A | 01-08-2000 |
| | | | WO | 0042092 A | 20-07-2000 |